

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 48 571.2
Anmeldetag: 17. Oktober 2002
Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Abtrennung von flüchtigen
Bestandteilen von Polymeren
IPC: B 01 D, C 08 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 31. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Hilpert".

Steck

Verfahren zur Abtrennung von flüchtigen Bestandteilen von Polymeren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von flüchtigen Bestandteilen von Polymeren, das bei guter Wirtschaftlichkeit geringe Schädigung der resultierenden Polymere und niedrige Restgehalte an flüchtigen Substanzen erreicht.

Das Entfernen von flüchtigen Komponenten aus einer Polymerlösung ist einer der letzten Verfahrensschritte bei der Herstellung vieler Polymere. Die zu entfernenden flüchtigen Bestandteile können beispielsweise Lösungsmittel, nicht polymerisierte Monomere oder während der Reaktion entstehende Oligomere sein. Häufig ist die Entfernung der Restflüchtigen aus den Polymerisaten mit einer thermischen Belastung verbunden, was zu unerwünschten Effekten wie Verschlechterung der Eigenfarbe, Vernetzung oder Depolymerisation mit Neubildung von Monomeren oder Oligomeren führen kann. Von Interesse ist stets, geringe Einbußen an Qualität mit einem guten Erfolg der Entgasung zu verbinden, da die Restflüchtigen die Materialeigenschaften verschlechtern können, unerwünschte Geruchsbelästigungen erzeugen und gegen sie auch gesundheitliche Bedenken bestehen, da viele dieser Stoffe toxisch sind.

Es sind verschiedene Verfahren zur Entfernung der flüchtigen Komponenten aus der Polymerlösung bekannt. Eine Entfernung von Restmonomeren auf chemischem Wege wird beispielsweise in der EP 0 768 337 A1 beschrieben. Die Entfernung erfolgt durch Zusatz von CH-aciden organischen Verbindungen. Die chemische Umwandlung von Restmonomeren führt gegebenenfalls zu Produkten mit unerwünschter ökologischer Relevanz, welche den Einsatz der Produkte in der Praxis deutlich erschwert. Auch ist dieses Verfahren nicht zur Entfernung von Restlösemittel verwendbar.

Unter den gleichen Mängeln leidet das Verfahren zur Reduzierung von Restmonomeren mit ungesättigten Fettsäuren nach der US 42 15 024.

Ein anderes bekanntes Verfahren beschreibt die Reduzierung von Restmonomeren durch Behandlung der Formmassen mit Elektronenstrahlen, wie in der DE 28 43 292 A1 beschrieben. Das Verfahren ist jedoch im großtechnischen Maßstab viel zu aufwendig. Als ebenso aufwendig erweist sich ein in EP 0 798 314 A1 beschriebenes Verfahren zur Entfernung von Restflüchtigen durch Injektion von superkritischen Lösungsmitteln in die Polymerschmelze mit anschließender Entspannung.

Übliche Verfahren basieren auch auf der Entfernung von Restmonomeren und Lösungsmitteln mit Hilfe von mechanisch unterstützten Systemen. Beispielsweise werden Extruder (US 4 423 960), Entgasungszentrifugen (US 4 940 472) oder Dünnsschichtverdampfer (DE 19 25 063 A1) verwendet.

All diese Verfahren weisen den Nachteil auf, dass schwere bewegte Teile in Geräten benötigt werden. Dies führt zu kostenintensiven, störungs- und verschleißanfälligen Prozessen. Auch führt der hohe mechanische Energieeintrag in einem derartigen Prozess zu hohen Temperaturen, die wiederum Produktschädigung begünstigen. Die mechanische Energie wird meist aus elektrischer Energie erzeugt, was gegenüber dem Einsatz von Primärenergie zu hohen Kosten und vermehrter Belastung der Umwelt führt.

In DE 100 31 766 A1 wird ein zweistufiges, kontinuierliches Verfahren zur Entgasung von Styrol-Copolymeren vorgestellt, in dem in einer ersten Stufe in einem Rohrbündelwärmeüberträger unter Verdampfung von flüchtigen Bestandteilen bei gleichzeitigem Energieeintrag die Konzentration von Polymer auf über 99,8 Gew.-% gebracht wird und in einer zweiten Stufe, einem Strangverdampfer, ohne Zwischenüberhitzung die Endkonzentration erreicht wird. Nachteile dieses Verfahrens liegen in der langen Verweilzeit bei hoher Temperatur im Sumpf der beiden Stufen, der zu unerwünschter Produktverfärbung führen kann, und in der langen Verweilzeit im Rohrverdampfer der ersten Stufe, in dem in Anwesenheit von Restmonomeren mit hoher Wandtemperatur geheizt wird.

In US 4 699 976 wird ein zweistufiges, kontinuierliches Verfahren zur Entgasung von kautschukhaltigen Styrolpolymeren beschrieben. Dieses Verfahren verwendet zwei Entgasungsstufen, die mit Rohrbündelwärmeüberträgern ausgerüstet sind. In der 5 ersten Stufe wird die Polymerlösung auf einen Restgehalt an flüchtigen Bestandteilen zwischen 3 % und 15 % aufkonzentriert. In der zweiten Stufe wird dann auf Endkonzentration eingedampft. Innerhalb der Rohre tritt dabei Aufschäumen auf. Nachteilig ist hierbei die lange Verweilzeit unter Temperaturbelastung und in Anwesenheit von Restmonomeren, die sich aus der Verwendung von konventionellen Rohrbündelapparaten in der zweiten Stufe ergibt.

10

In EP 0 749 343 B1 wird ein Apparat und ein Verfahren beschrieben, bei dem der Wärmeübergang an die Polymerlösung durch einen speziell geformten Platten-Wärmeüberträger erfolgt. Der Produktaustritt erfolgt dabei waagrecht, aus übereinander angeordneten waagrechten Schlitzen. Nachteil dieser Anordnung ist, dass 15 verschiedene schaumige Polymerstränge sich vereinigen und dadurch die Zugänglichkeit des Vakuums zu den Polymersträngen erschwert wird. Eine derartige Anordnung wird also hohe Restgehalte an flüchtigen Bestandteilen haben, was unerwünscht ist.

15

20

In „Neue Mischverfahren mit geringem Energiebedarf für Polymerherstellung und -aufbereitung“, Chemische Industrie (1985) 37(7), Seiten 473 bis 476, wird ein Verfahren beschrieben, mit dem vor der letzten Stufe ein Schleppmittel mit dem 25 Polymer vermischt wird, bevor das Produkt in die letzte Stufe eine Entgasungsbehälter gebracht wird. Als Schleppmittel werden, wie dem Fachmann vertraut ist, vor allem inerte Gase wie beispielsweise Stickstoff oder Kohlendioxid oder aber Wasser verwendet. Beide Verfahren haben Nachteile. Inerte Gase verringern die Leistung der Kühler, in denen die flüchtigen Bestandteile kondensiert werden sollen, und vergrößern das von dem Vakuumssystem zu fördernde Volumen, 30 wodurch das Verfahren teurer wird. Der Einsatz von Wasser ist nachteilhaft, weil dadurch die Temperatur der Kondensatoren auf oberhalb 0°C beschränkt werden

muss, um Einfrieren zu verhindern, und dadurch die Leistung des Kondensationssystems eingeschränkt wird, was wiederum durch eine größere und teurere Vakuum-pumpe kompensiert werden muss.

5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Eindampfung von Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung von Polymer und restlichen Monomeren, Oligomeren und Lösemitteln durch nebeneinander, bevorzugt auf gleicher Höhe angeordnete Düsen in einen Entgasungsbehälter extrudiert wird und dass der Durchsatz an Polymer pro Düse 0,3 bis 2 kg/h, bevorzugt 0,5 bis 1,5 kg/h und besonders bevorzugt 0,7 bis 1,3 kg/h beträgt und dass der Dampfdruck der flüchtigen Komponenten der in den Behälter eintretenden Polymerlösung größer als 2,5 bar ist, dass die Konzentration an Restflüchtigen kleiner als 20 Gew.-% ist, und dass der absolute Druck im Entgasungsbehälter insbesondere 50 bis 5000 Pa, bevorzugt 100 bis 1500 Pa beträgt.

15

Bevorzugt ist ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass die Zahl der Düsen, bezogen auf die Fläche, 1500 bis 5000 Düsen pro Quadratmeter, bevorzugt 2000 bis 3500 Düsen pro Quadratmeter beträgt.

25

Bevorzugt ist auch ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass die freie Querschnittsfläche der Düsen 0,3 bis 2 cm², bevorzugt 0,5 bis 1,2 cm², beträgt.

Bevorzugt ist auch ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerlösung vor dem Eintritt in die Düsen durch einen Wärmeüberträger aufgeheizt wurde, dessen Verweilzeit zwischen einer halben und drei Minuten, bevorzugt zwischen einer und zwei Minuten, beträgt und von dem jeder Kanal bevorzugt direkt mit je einer Düse verbunden ist.

30

Bevorzugt ist auch ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmeüberträger eine statische Mischeinrichtung, bevorzugt einen Wendelmischer, zur Verbesserung des Wärmeübergangs enthält, wobei der bevorzugte Innendurchmesser

7 bis 15 mm beträgt, besonders bevorzugt 10 bis 12 mm und die bevorzugte Länge 100 bis 500 mm, bevorzugt 150 bis 300 mm beträgt.

Bevorzugt ist auch ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmeüberträger in der Form von runden Rohren, die in der Mitte zur Verbesserung des Wärmeübergangs abgeflacht wurden, besteht, bevorzugt aus Rohren hergestellt, deren Innendurchmesser vor der Verformung 8 bis 15 mm, bevorzugt 10 bis 12 mm beträgt und deren Länge 200 bis 1000 mm, bevorzugt 300 bis 700 mm beträgt und die so abgeflacht sind, dass die lichte Weite des Spaltes 2,5 bis 6 mm, bevorzugt 3 bis 5 mm, beträgt.

Bevorzugt ist auch ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Eindampfstufen zur Vorkonzentrierung auf unter 20 Gew.-% verwendet werden.

Bevorzugt ist auch ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass für die Vorkonzentrierung ein mit einem Entgasungsbehälter verbundener Wärmeüberträger verwendet wird, in dem die Verweilzeit eine halbe bis drei Minuten, bevorzugt eine bis zwei Minuten, beträgt.

Bevorzugt ist auch ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmeüberträger eine statische Mischeinrichtung, bevorzugt einen Wendelmischer, zur Verbesserung des Wärmeübergangs enthält, wobei ein bevorzugter Innendurchmesser des Wendelmischers 8 bis 15 mm, besonders bevorzugt 10 bis 12 mm beträgt.

Bevorzugt ist auch ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmeüberträger in der Form von runden Rohren, die in der Mitte zur Verbesserung des Wärmeübergangs abgeflacht sind, besteht.

Bevorzugt ist auch ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass das abgeflachte Rohr vor der Verformung einen Innendurchmesser von 8 bis 20 mm, bevorzugt 8 bis 14 mm, besonders bevorzugt 10-12 mm hatten und auf eine lichte Spaltweite von 2,5

bis 7 mm, bevorzugt auf 3 bis 5 mm abgeflacht ist und eine Länge von 200 bis 3000 mm, bevorzugt von 300 bis 1500 mm, besonders bevorzugt von 500 mm bis 1000 mm besitzt.

5 Bevorzugt ist auch ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass in jeden Strömungskanal des Wärmeüberträgers ein zusätzlicher Strömungswiderstand, vorzugsweise eine Lochblende mit einem Durchmesser von 1,5 bis 3 mm, eingebaut ist, bevorzugt im ersten Drittel, besonders bevorzugt im Eintrittsbereich eines jeden Strömungskanals.

10

Bevorzugt ist auch ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass ein Homo- oder Copolymer von Styrol behandelt wird, bevorzugt ein Copolymer aus Styrol/Acrylnitrilgemischen, Styrol/Methylmethacrylatgemischen, Styrol/Methylmethacrylat/Acrylnitrilgemischen, α -Methylstyrol/Acrylnitrilgemischen, Styrol/ α -Methylstyrol/Acrylnitrilgemischen, Styrol/N-Phenylmaleinimidgemischen und Styrol/N-Phenylmaleinimid/Acrylnitrilgemischen mit einem Gehalt an Vinylaromat von vorzugsweise 40 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt Styrol-Copolymere aus Styrol-Acrylnitrilgemischen und α -Methylstyrol/Acrylnitrilgemischen mit vorzugsweise 67 bis 84 Gew.-% Vinylaromat und 16 bis 33 Gew.-% Acrylnitril.

15

Bevorzugt ist auch ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass ein kautschuk-

modifiziertes Homo- oder Copolymer von Styrol behandelt wird, bevorzugt ein Copolymer aus Styrol/Acrylnitrilgemischen, Styrol/Methylmethacrylatgemischen, Styrol/Methylmethacrylat/Acrylnitrilgemischen, α -Methylstyrol/Acrylnitrilge-

25

mischen, Styrol/ α -Methylstyrol/Acrylnitrilgemischen, Styrol/N-Phenylmaleinimidgemischen und Styrol/N-Phenylmaleinimid/Acrylnitrilgemischen mit einem Gehalt an Vinylaromat von vorzugsweise 40 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt Styrol-Copolymere aus Styrol-Acrylnitrilgemischen und α -Methylstyrol/Acrylnitrilgemischen mit vorzugsweise 67 bis 84 Gew.-% Vinylaromat und 16 bis 33 Gew.-%

30

Acrylnitril, wobei bevorzugt als kautschukartiges Polymer Polybutadien und ein Terpolymer aus Ethylen, Propylen und Ethylidennorbornen eingesetzt wird.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Styrolpolymer mit oder ohne Bestandteile an Kautschuk, dass nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wird und einen Restgehalt von flüchtigen Bestandteilen von kleiner als 300 ppm hat.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Entfernung von beliebigen flüchtigen Bestandteilen aus Polymeren, insbesondere zur Entfernung niedermolekularer monomerer oder oligomerer Komponenten aus Lösungen von unvernetzten thermoplastischen Polymeren in ihren Monomeren oder beliebigen Lösungsmitteln mit dem Ziel, restflüchtigenarme Polymere herzustellen.

10

Polymere, die zur Abtrennung von flüchtigen Bestandteilen besonders in Frage kommen, umfassen alle unvernetzten, thermisch aufschmelzbaren Polymeren wie z.B. Homo- und Copolymere von Styrol, Acrylsäuren, Acrylaten und Methacrylaten, 15 Carbonaten, Estern, Amiden, Urethanen, Phenylethern und -sulfiden, um hier nur einige gängige Vertreter dieser Verbindungsklasse zu nennen.

15

Ganz besonders für die Abtrennung von niedermolekularen flüchtigen Bestandteilen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare thermoplastische Polymerlösungen sind die Reaktionslösungen von Styrolpolymeren und Styrol-Copolymeren. Dies sind Vinylpolymere, die zumindest aus einem vinylaromatischen Monomer, insbesondere Styrol, α -Methylstyrol oder eines kernsubstituierten Styrols bestehen, gegebenenfalls copolymerisiert mit einem oder mehreren verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe Acrylnitril, Methacrylnitril, Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid und N-substituiertes Maleimid, sowie gegebenenfalls in Gegenwart von einem oder mehreren zusätzlich enthaltenen gelösten oder gequollenen kautschukartigen Polymeren. Weiterhin kann die Reaktionslösung Lösungsmittel enthalten. Dies sind im Allgemeinen niedrig siedende Verbindungen, die mit der Reaktionslösung mischbar sind. Es können 25 beispielsweise aromatische Verbindungen wie beispielsweise Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Monochlorbenzol oder Xylol sein, Ketone wie Propanon und 2-Butanon 30



oder höhere Ketone, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n- oder Isopropanol oder höhere Alkohole, Ether, chlorierte Alkane wie Mono- oder Dichlormethan oder unchlorierte Alkane wie Pentan, n-Hexan oder Cyclohexan sein.

- 5 Bevorzugt einsetzbare Vinylpolymere sind solche aus Styrol/Acrylnitrilgemischen, Styrol/Methylmethacrylatgemischen, Styrol/Methylmethacrylat/Acrylnitrilgemischen, α -Methylstyrol/Acrylnitrilgemischen, Styrol/ α -Methylstyrol/Acrylnitrilgemischen, Styrol/N-Phenylmaleimidgemischen und Styrol/N-Phenylmaleimid/Acrylnitrilgemischen mit einem Gehalt an Vinylaromat von vorzugsweise 40 bis 85 Gew.-% .

Besonders bevorzugt einsetzbare Vinylpolymere sind solche aus Styrol/Acrylnitrilgemischen und α -Methylstyrol/Acrylnitrilgemischen mit vorzugsweise 67 bis 84 Gew.-% Vinylaromat und 16 bis 33 Gew.-% Acrylnitril.

- 15 Die erfindungsgemäßen Vinylpolymere besitzen vorzugsweise Molekulargewichte Mw (Gewichtsmittel der Molmassenverteilung) zwischen 10 000 g/mol und 200 000 g/mol und Grenzviskositäten $[\eta]$ zwischen 20 und 100 ml/g, gemessen in Dimethylformamid bei 25°C.

- 20 Derartige Vinylpolymere sind weitreichend bekannt. Die Herstellung dieser Polymere kann dabei durch Masse-, Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation, gegebenenfalls unter Zusatz geeigneter Polymerisationsinitiatoren erfolgen. Insbesondere kommen für das erfindungsgemäße Verfahren aber die Reaktionslösungen der Masse- und Lösungsverfahren in Frage, die gegebenenfalls bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 18 Gew.-% zusätzlich der Polymerisation zugelassener kautschukartiger Polymere enthalten können. Diese kautschukartigen Polymere können beispielsweise Polybutadien, Polyisopren oder Polychloropren sein, oder Copolymere, die mehr als 50 Gew.-% Butadien oder Isopren sowie weitere Vinylmonomere wie Styrol, α -Methylstyrol oder Acrylnitril enthalten. Die Copolymere können in zufälliger Struktur oder als Block-Copolymer vorliegen. Die
- 25
- 30

genannten kautschukartigen Verbindungen können teilweise oder ganz hydriert sein. Des weiteren können Ethylenkopolymere wie beispielsweise ein Copolymer aus Ethylen, Propylen und einer Dienkomponente wie beispielsweise Ethylidennorbornen eingesetzt werden. Bevorzugt als kautschukartiges Polymer sind Polybutadien und
5 ein Terpolymer aus Ethylen, Propylen und Ethylidennorbornen.

Erfnungsgemäß wird die Entgasungsaufgabe dadurch erfüllt, dass eine Polymerlösung, die mit flüchtigen Komponenten aus vorherigen Prozessschritten beladen ist, über eine oder mehrere nebeneinander liegende Düsen in einen Entgasungsbehälter extrudiert wird. Die Temperatur am Austritt in den Entgasungsbehälter wird so gewählt, dass die Polymerlösung am Eintritt in den Prozessschritt einen Dampfdruck von mehr als 2,5 bar besitzt. Hierbei ist zu beachten, dass, wenn man sich diesen Dampfdruck auf rechnerischem Wege verschafft, die Wechselwirkung von flüchtigen Bestandteilen mit dem Polymer berücksichtigt werden muss. In dem Entgasungs-
10 behälter liegt ein absoluter Druck von 50 bis 5000 Pa an, bevorzugt von 100 bis 1500 Pa. Hierbei schäumt das Polymer und bildet schaumige Stränge aus, die in den Entgasungsbehälter herunterreichen und nach einer gewissen Strecke unter Eigen-
gewicht reißen. Das Polymer sammelt sich dann im Sumpf des Entgasungsbehälters und wird mit einer dem Fachmann vertrauten Vorrichtung, beispielsweise einer Zahnrad- oder Extruderpumpe, ausgetragen. Die Brüden werden durch Öffnungen im Entgasungsbehälter abgeführt. Die Düsen werden bevorzugt auf gleicher Höhe ange-
ordnet, aber auch eine Anordnung auf unterschiedlichen Höhen ist möglich. Der hohe Dampfdruck der Polymerlösung ist vorteilhaft, weil hierdurch ein starkes Schäumen
15 und ein guter Entgasungserfolg ohne Einsatz von nicht kondensierbaren Schleppmitteln, die die Vakumanlage belasten würden, erreicht wird.
20
25

Beispiele

Beispiel 1:

5 19 kg/h eines kautschukhaltigen Styrol-Acrylnitril-Copolymers mit Restmonomeren und -lösungsmittel wurden durch 19 Bohrungen in einen Entgasungsbehälter extrudiert. Der Durchmesser der Öffnungen betrug 10 mm. Die Zusammensetzung der flüchtigen Komponenten betrug 3 Gew.-% Acrylnitril, 65 Gew.-% Styrol, 25 Gew.-% Ethylbenzol und 7 Gew.-% 2-Butanon. Der Druck im Entgasungsbehälter
10 betrug zwischen 1100 und 1200 Pa. Der Gesamtanteil an Flüchtigen wurde variiert, ebenso die Eintrittstemperatur in die Entgasungskammer.

Tabelle 1 zeigt die Dampfdrücke der Lösung bei Austrittstemperatur und die Restgehalte, die erzielt wurden. Es ist klar zu erkennen, dass ein Dampfdruck größer
15 als 2,5 bar für ein gutes Entgasungsergebnis erforderlich ist.

Tabelle 1

Temp.	Gehalt Flüchtige	Dampf- druck	Restgehalt			
			Acrylnitril	Styrol	Ethylbenzol	Butanon
240°C	4.2%	1.91 bar	33 ppm	1364 ppm	673 ppm	151 ppm
240°C	9.4%	3.8 bar	3 ppm	127 ppm	55 ppm	8 ppm
210°C	9.4%	2.4 bar	8 ppm	572 ppm	309 ppm	37 ppm

Wenn die Polymerlösung mit mehr als 20 Gew.-% im Zulauf vorliegt, ist es günstig,
sie in einer Vorstufe bei kälterer Temperatur zunächst auf eine Konzentration kleiner
20 als 20 Gew.-% einzudampfen und dann in die Endstufe zu führen, da ansonsten die
Gasgeschwindigkeiten und der Aufwand für die Vakuumtechnik zu hoch werden.

Weiterhin wurde überraschend gefunden, dass es für minimale Restgehalte
vorteilhaft ist, den Durchsatz an Polymer pro Bohrung unter 2 kg/h, bevorzugt unter
25 1,5 kg/h und besonders bevorzugt unter 1,3 kg/h zu wählen.

Beispiel 2:

Eine Lösung eines kautschukmodifizierten Styrol-Acrylnitril-Copolymers wurde
 5 durch eine Öffnung mit 10 mm Durchmesser in eine Entgasungskammer mit 1000 Pa
 Absolutdruck entspannt. Der Durchsatz an Polymer betrug zwischen 1 und 3 kg/h.
 Die Temperaturen der Lösung am Austritt in den Entgasungsbehälter betrugen
 10 zwischen 229°C und 230°C. Der Anteil an flüchtigen Komponenten betrug 10 Gew.-%
 der gesamten Lösung. Die Zusammensetzung der flüchtigen Komponenten war
 15 5 Gew.-% Acrylnitril, 20 Gew.-% 2-Butanon und 75 Gew.-% Styrol. Tabelle 2 zeigt
 die Restgehalte, die erzielt wurden. Der Vorteil der kleinen Massenströme für das
 Entgasungsergebnis ist klar erkennbar.

Tabelle 2

Durchsatz	Restgehalte		
	Acrylnitril	Butanon	Styrol
1 kg/h	8 ppm	<20 ppm	28 ppm
2 kg/h	14 ppm	97 ppm	560 ppm
3 kg/h	23 ppm	210 ppm	1100 ppm

15

Die Größe der Entgasungsbehälter ist mit bestimmt für die Investitionssumme und damit für die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens zur Entgasung von Polymeren. Vor allem die Querschnittsfläche, die von allen Düsen eingenommen wird, spielt hierbei eine wichtige Rolle. Ein zu geringer Abstand der Düsen ist jedoch ungünstig, da dann
 20 ein Verkleben der schaumigen Stränge mit der Folge schlechterer Vakuumzugänglichkeit und damit schlechterer Entgasung auftritt. Es hat sich als besonders günstig herausgestellt, zwischen 1500 und 5000 Düsen pro Quadratmeter anzurichten, bevorzugt zwischen 2000 und 3500 Düsen pro Quadratmeter. Die Anordnung der Düsen kann in verschiedenen, dem Fachmann geläufigen Arten erfolgen, beispielsweise in Rechtecks- oder Dreiecksanordnung. Bevorzugt wird die Anordnung der Düsen auf den Eckpunkten von gleichseitigen Dreiecken. Die Querschnittsfläche der Düsen beträgt günstigerweise zwischen 0,3 und 2 cm², bevor-

zugt zwischen 0,5 und 1,2 cm². Die Form der Düsen kann rechteckig, schlitzförmig, oval oder kreisförmig sein. Bevorzugt werden kreisförmige Düsen.

In der Regel wird für das Erreichen der Temperatur, die für den erfundungsgemäßen Dampfdruck erforderlich ist, ein Erwärmen der Polymerlösung erforderlich sein. Dies kann bevorzugt in einem Wärmeüberträger mit indirektem Wärmeaustausch erfolgen. Eine besonders geringe Verweilzeit in den Fließkanälen des Wärmeüberträgers, die der Produktschonung dienlich ist, erhält man, wenn die Düsen, aus denen die Polymerlösung austritt, direkt mit den einzelnen Kanälen des Wärmeüberträgers verbunden sind. Als Sonderfall können die Düsen die gleiche Querschnittsgeometrie haben wie der Kanal des Wärmeüberträgers. Es hat sich für die Produktqualität als günstig herausgestellt, Wärmeüberträger zu wählen, die, gegenüber der üblichen Bauart mit zylindrischen Rohren, eine niedrigere Verweilzeit und einen höheren Wärmeübergang aufweisen.

15

Günstig ist dabei weiterhin, dass zur Erzielung einer für die Entgasung erforderlichen Endtemperatur eine niedrigere Wandtemperatur erforderlich ist. Bevorzugt werden hierbei abgeflachte Rohre oder Rohre mit Einbauten zur Verbesserung des Wärmeübergangs, wie sie beispielsweise in US 40 62 525, in „Neue Mischverfahren mit geringem Energiebedarf für Polymerherstellung und -aufbereitung“, Chemische Industrie (1985) 37(7), Seiten 473 bis 476, in „Statische Mischer und ihre Anwendung“, Chemie-Ingenieur-Technik 52 (1980) Nr. 4, Seite 285-291 beschrieben werden. Bevorzugt werden abgeflachte Rohre und die in den obigen Literaturstellen beschriebenen Wendelmischer. Bevorzugt werden Rohre, deren Innendurchmesser vor der Verformung zwischen 8 und 15 mm, bevorzugt zwischen 10 und 12 mm liegen und deren Länge zwischen 200 und 1000 mm, bevorzugt zwischen 300 und 700 mm liegt und die so abgeflacht sind, dass die lichte Weite des Spaltes zwischen 2,5 und 6 mm, bevorzugt zwischen 3 und 5 mm, liegt. Die für den Wendelmischer bevorzugte Geometrie ist ein Innendurchmesser zwischen 7 und 15 mm, besonders bevorzugt zwischen 10 und 12 mm, und eine Länge zwischen 100 und 500 mm, bevorzugt zwischen 150 und 300 mm.

20

25

30

Beispiel 3:

5 Tabelle 3 zeigt die Austrittstemperaturen, gemessen an der Düse in den Entgasungsbehälter, und die Verweilzeit für einen Durchsatz von 1,5 kg/h einer Lösung eines mit Butadien-Kautschuk modifizierten Copolymers aus Styrol und Acrylnitril. Die Eintrittskonzentration der Lösung war im Bereich von 12 bis 13 Gew.-% Flüchtige. Der Austrittsdruck war 1000 Pa. Verglichen wird ein längeres, zylindrisches Rohr mit einem Innendurchmesser von 10 mm mit einem Rohr der Länge 700 mm, das über eine Länge von 600 mm so abgeflacht worden ist, dass ein Spalt von einer lichten Weite von 5 mm übrigbleibt. Die Überlegenheit des abgeflachten Rohres zeigt sich deutlich. Der höhere Druckverlust liegt im Rahmen dessen, was technisch leicht beherrscht werden kann.

10

10

Tabelle 3

Rohrlänge	1310 mm	700 mm
Rohrgeometrie	zylindrisch	abgeflacht über 600 mm
Düsendurchmesser	10 mm	10 mm
Eintrittstemperatur	180°C	170°C
Austrittstemperatur	218°C	226°C
Anteil flüchtiger Bestandteile	12.3%	13%
Druckverlust	15.4 bar	40 bar
Verweilzeit	184 s	77 s

Günstig ist eine Produktverweilzeit in den Kanälen des Wärmeüberträgers zwischen einer halben und drei, bevorzugt zwischen einer und zwei Minuten.

15

20 Wenn aus der Reaktion oder einer vorherigen Eindampfstufe eine Lösung anfällt, die zwischen 50 und 80 Gew.-% Polymer enthält, so wird diese Lösung erfindungsgemäß in einer Voreindampfstufe auf eine Konzentration > 80 Gew.-% eingedampft. Üblicherweise wird hierbei ein Entgasungsbehälter, dem das Produkt aus einem Wärmetauscher zufließt, verwendet. Dieser kann unterschiedlicher Bauart sein erfolgen: Beispielsweise kann ein konventioneller Rohrbündelwärmeüberträger, ein

25

Wendelmischer oder ein Schlangenrohr, wie beispielsweise in der DE 27 19 968 C2 beschrieben, eingesetzt werden. Dem Entgasungsbehälter hat eine oder mehrere Öffnungen, durch die die Flüchtigen gasförmig abgezogen werden. Der absolute Druck im Entgasungsbehälter wird zwischen 0,5 und 3 bar gewählt, bevorzugt ist ein
5 Druck zwischen 1 und 2 bar.

- 10 Besonders günstig für die Produktqualität ist, auch für die Voreindampfstufe einen Wärmeüberträger mit geringer Verweilzeit (zwischen einer halben und drei, bevorzugt zwischen einer und zwei Minuten) und verbessertem Wärmeübergang einzusetzen. Bevorzugt wird hierbei ein Wärmeüberträger, dessen Strömungskanäle aus abgeflachten Rohren, die vor der Verformung einem Innendurchmesser von 8 bis 20 mm, bevorzugt 8 bis 14 mm, besonders bevorzugt 10-12 mm hatten, abgeflacht auf 2,5 bis 7 mm, bevorzugt auf 3 bis 5 mm, mit einer Länge zwischen 200 und 3000 mm, bevorzugt zwischen 300 und 1500 mm, besonders bevorzugt zwischen 500 mm und 1000 mm, oder einem Wendelmischer bestehen. Für den Wendelmischer werden Innendurchmesser zwischen 8 und 15 mm und besonders zwischen 10 und 12 mm bevorzugt. Die Länge des Wendelmischers liegt bevorzugt zwischen 100 und 1000, bevorzugt zwischen 200 und 500 mm.
15
20 In der Voreindampfstufe besteht das prinzipielle Problem, dass eine Fehlverteilung zwischen einzelnen Strömungskanälen auftreten kann, wie beispielsweise in „Slit Devolatilization“, G. Ianniruberto et. al., in „Polymer Devolatilization“, Marcel Dekker Inc., 1996, ISBN 0-8247-9627-6, S. 291-323, beschrieben wird. Erfindungsgemäß wird dieses Problem dadurch behoben, dass in jedem Strömungskanal des Wärmeüberträgers ein zusätzlicher Strömungswiderstand eingebaut wird. Dies kann beispielsweise eine Rohrverengung, ein oder mehrere Elemente eines statischen Mischers oder eine Lochblende sein. Bevorzugt wird eine Lochblende mit einem Durchmesser von 1,5 bis 3 mm. Die Länge der Lochblende kann zwischen 5 und 150 mm, bevorzugt zwischen 20 und 70 mm liegen. Bevorzugt geschieht dies in dem Bereich, in dem die Polymerlösung einphasig vorliegt, besonders bevorzugt im Eintritt des Strömungskanals.
25
30

lichte Spaltweite von 2,5 bis 7 mm, bevorzugt auf 3 bis 5 mm abgeflacht ist und eine Länge von 200 bis 3000 mm, bevorzugt von 300 bis 1500 mm, besonders bevorzugt von 500 mm bis 1000 mm besitzt.

- 5 12. Verfahren nach Anspruch 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in jeden Strömungskanal des Wärmeüberträgers ein zusätzlicher Strömungswiderstand, vorzugsweise eine Lochblende mit einem Durchmesser von 1,5 bis 3 mm, eingebaut ist, bevorzugt im ersten Drittel, besonders bevorzugt im Eintrittsbereich eines jeden Strömungskanals.
- 10 13. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Homo- oder Copolymer von Styrol behandelt wird, bevorzugt ein Copolymer aus Styrol/Acrylnitrilgemischen, Styrol/Methylmethacrylatgemischen, Styrol/Methylmethacrylat/Acrylnitrilgemischen, α -Methylstyrol/Acrylnitrilgemischen, Styrol/ α -Methylstyrol/Acrylnitrilgemischen, Styrol/N-Phenylmaleinimidgemischen und Styrol/N-Phenylmaleinimid/Acrylnitrilgemischen mit einem Gehalt an Vinylaromat von vorzugsweise 40 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt Styrol-Copolymere aus Styrol-Acrylnitrilgemischen und α -Methylstyrol/Acrylnitrilgemischen mit vorzugsweise 67 bis 84 Gew.-% Vinylaromat und 16 bis 33 Gew.-% Acrylnitril.
- 20 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass ein kautschukmodifiziertes Homo- oder Copolymer von Styrol behandelt wird, bevorzugt ein Copolymer aus Styrol/Acrylnitrilgemischen, Styrol/Methylmethacrylatgemischen, Styrol/Methylmethacrylat/Acrylnitrilgemischen, α -Methylstyrol/Acrylnitrilgemischen, Styrol/ α -Methylstyrol/Acrylnitrilgemischen, Styrol/N-Phenylmaleinimidgemischen und Styrol/N-Phenylmaleinimid/Acrylnitrilgemischen mit einem Gehalt an Vinylaromat von vorzugsweise 40 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt Styrol-Copolymere aus Styrol-Acrylnitrilgemischen und α -Methylstyrol/Acrylnitrilgemischen mit vorzugsweise 67 bis 84 Gew.-% Vinylaromat und 16 bis 33
- 25
- 30